



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117652043 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 05

(21) 申请号 202280047418.0

(22) 申请日 2022.05.16

(30) 优先权数据

2021-115864 2021.07.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/020374 2022.05.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/286436 JA 2023.01.19

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 柳下朋大

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 石宝方

(51) Int.Cl.

H01M 6/16 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/06 (2006.01)

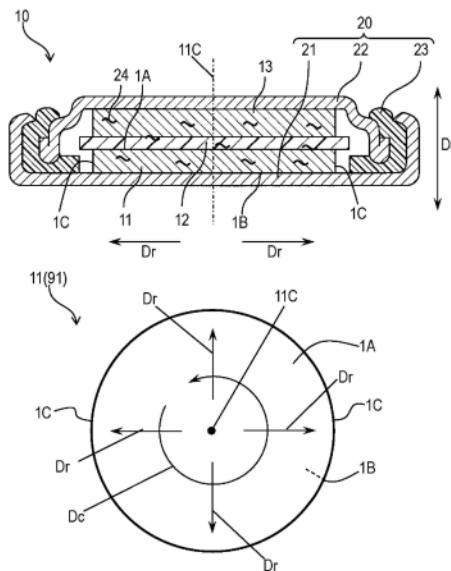
权利要求书2页 说明书16页 附图3页

(54) 发明名称

扁平形锂一次电池

(57) 摘要

公开的扁平形锂一次电池包括壳体、配置在壳体内的正极、负极、分隔件以及非水电解液。正极具备包含正极活性物质、导电剂以及粘结剂的圆柱形状的正极粒料。导电剂包含石墨。正极粒料被划分为第2部分和包含圆柱的侧周面的至少一部分的第1部分。第1部分具有包围所述第2部分的至少一部分的环状部。正极粒料中的石墨的含有率在第2部分比在第1部分大。



1. 一种扁平形锂一次电池,其包括壳体、配置在所述壳体内的正极、负极、分隔件以及非水电解液,其中,

所述正极具备圆柱形状的正极粒料,该正极粒料包含正极活性物质、导电剂以及粘结剂,并且具有沿着环绕中心轴线的周向延伸的侧周面,该中心轴线沿中心轴线方向延伸,

所述导电剂包含石墨,

所述正极粒料被划分为第2部分和包含所述圆柱的所述侧周面的至少一部分的第1部分,

所述第1部分具有包围所述第2部分的至少一部分的环状部,

所述正极粒料中的所述石墨的含有率在所述第2部分比在所述第1部分大。

2. 根据权利要求1所述的扁平形锂一次电池,其中,

所述正极粒料的所述第1部分所包含的、所述圆柱的所述侧周面的所述至少一部分在所述周向的整周上包围所述中心轴线。

3. 根据权利要求1或2所述的扁平形锂一次电池,其中,

所述第2部分中的所述石墨的相对于所述正极活性物质100质量份而言的含有率比所述第1部分中的所述石墨的相对于所述正极活性物质100质量份而言的含有率大4质量份以上。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的扁平形锂一次电池,其中,

所述第1部分中的所述石墨的含有率相对于所述正极活性物质100质量份为4质量份以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的扁平形锂一次电池,其中,

在所述正极粒料内,所述环状部和所述第2部分的交界位于所述正极粒料的距所述中心轴线的距离为所述正极粒料的半径的60%以上的位置。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的扁平形锂一次电池,其中,

在所述正极粒料内,所述环状部和所述第2部分的交界位于所述正极粒料的距所述中心轴线的距离为所述正极粒料的半径的80%以下的位置。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的扁平形锂一次电池,其中,

所述第2部分的在所述正极粒料的所述中心轴线的位置处的在所述中心轴线方向上的厚度为所述正极粒料的厚度的50%以上。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的扁平形锂一次电池,其中,

所述环状部的在所述正极粒料的所述中心轴线方向上的厚度为所述正极粒料的厚度的50%以上。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的扁平形锂一次电池,其中,

所述第1部分包含全氟乙烯丙烯共聚物作为所述粘结剂,

所述第2部分包含聚四氟乙烯作为所述粘结剂。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的扁平形锂一次电池,其中,

所述石墨包含从由膨胀石墨、片状石墨以及石墨烯构成的组中选择的至少一种。

11. 根据权利要求10所述的扁平形锂一次电池,其中,

所述石墨包含膨胀石墨。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的扁平形锂一次电池,其中,

所述正极活性物质包含二氧化锰。

扁平形锂一次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及扁平形锂一次电池。

背景技术

[0002] 扁平形锂一次电池具有能量密度高且为高电压这一特征。因此,以往以来,已经被用作各种电子设备的电源。

[0003] 作为扁平形锂一次电池,提出了各种的扁平形锂一次电池。例如,在专利文献1中提出了一种这样的非水电解液电池:在与分隔件接触的侧的正极合剂的表面中央部形成有凹部,凹部的中央部的密度比周缘凸部侧密度高。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本实开平2-138852号公报

发明内容

[0007] 伴随着放电,正极膨胀。伴随着正极的膨胀,有时电池壳体(正极罐)会变形。正极的膨胀可能发生在正极粒料的中心部和侧周部中的任一者,基本上均匀地膨胀。另一方面,正极罐发生这样的变形:底部以正极罐的筒部和底部的角部分为支点鼓起。结果,由于正极罐的底部的变形量在远离作为支点的角部分的中心部更大,因此,在底部中心部,有时正极罐和正极粒料的接触变得不充分。

[0008] 由此,正极粒料的中心部与侧周部相比,与正极罐的电连接容易断开,内部电阻容易上升,容易变得难以得到充分的放电容量。

[0009] 特别是,在专利文献1所记载的锂一次电池的结构中,正极粒料容易在侧周部膨胀,另一方面,成为凹形状的中心部的膨胀被抑制,因此,在正极罐变形的情况下,在中心部,与正极罐的电连接容易断开,有时无法充分地抑制放电时的电阻上升。结果,难以实现高放电容量。

[0010] 为了使正极粒料和正极罐的电连接良好,也考虑到设置字母L状环或者金属扩张网等集电构件,但发电要素所占的体积减少与集电构件所占的体积相应的量,放电容量减少。

[0011] 本公开的一技术方案的扁平形锂一次电池具备壳体、配置在所述壳体内的正极、负极、分隔件以及非水电解液。所述正极具备包含正极活性物质、导电剂以及粘结剂的圆柱形状的正极粒料。所述导电剂包含石墨。所述正极粒料被划分为第2部分和包含所述圆柱的侧周面的至少一部分的第1部分。所述第1部分具有包围所述第2部分的至少一部分的环状部,所述正极粒料中的所述石墨的含有率在所述第2部分比在所述第1部分大。

[0012] 该扁平形锂一次电池具有较大的放电容量。

附图说明

- [0013] 图1A是本公开的一实施方式的锂一次电池的一例的结构的截面示意图。
- [0014] 图1B是图1A所示的锂一次电池的正极的俯视图。
- [0015] 图2是表示正极粒料内的第1部分和第2部分的分布形状以及配置的例子图。
- [0016] 图3是表示正极粒料内的第1部分和第2部分的分布形状以及配置的例子图。

具体实施方式

[0017] 以下,对本公开的实施方式进行说明。另外,在以下的说明中,对本公开的实施方式进行举例说明,但本发明不限于以下说明的例子。在以下的说明中,有时例示具体的数值、材料,但只要能够得到本公开的效果,就也可以应用其他的数值、材料。

[0018] (扁平形锂一次电池)

[0019] 本公开的一实施方式的扁平形锂一次电池(在以下,有时简称为“锂一次电池”)包括壳体、配置在壳体内的正极、负极、分隔件以及非水电解液。正极和负极隔着分隔件相对。正极具备包含正极活性物质、导电剂以及粘结剂的圆柱形状的正极粒料。在正极中包含的导电剂包含石墨。

[0020] 正极粒料容纳于壳体,与壳体电连接。壳体也称为“正极壳体”或“正极罐”。因此,壳体具有作为正极端子的功能。

[0021] 正极粒料通常具有圆柱形状(或圆板形状),该圆柱形状(或圆板形状)具有沿着环绕中心轴线的周向延伸的侧周面。正极粒料的圆柱形状具有与侧周面相连且在中心轴线上位于彼此相反侧的上表面和底面。在此,对于圆柱形状的正极粒料,将正极粒料的与壳体(正极罐)电连接的侧的面设为圆柱的底面,将正极粒料的隔着分隔件与负极相对的侧的面设为圆柱的上表面。

[0022] 正极粒料被划分为第2部分和包含圆柱的侧周面的至少一部分的第1部分。如后面叙述那样,在第1部分和第2部分中,石墨的含有率不同。第1部分包含圆柱的侧周面的至少一部分。第2部分例如包含圆柱的中心部,是被第1部分包围的区域。第1部分具有包围第2部分的至少一部分的环状部。正极粒料的第1部分所包含的、圆柱的侧周面的上述至少一部分在周向的整周上包围中心轴线。

[0023] 正极粒料中的石墨的含有率在第2部分比在第1部分大。石墨在构成正极的材料中所占的比例越多,伴随着放电而正极越容易膨胀。因此,通过使第2部分中的石墨的比例比第1部分中的石墨的比例高,即、使第1部分中的石墨的比例比第2部分中的石墨的比例低,从而正极粒料的侧周部的膨胀相对得到抑制,正极粒料以中心部相对于侧周部鼓起的方式膨胀。结果,相对于正极粒料的膨胀,在维持正极粒料与正极罐密合的状态的同时壳体鼓起,能够维持正极粒料和壳体之间的良好的电连接。结果,放电时的内部电阻的上升被抑制。此外,能够将储存于电池的能量有效利用到最后,放电容量提高。

[0024] 从在侧周部抑制正极粒料的膨胀并且在中心部即圆柱的中心轴线附近的区域促进正极粒料的膨胀这方面而言,优选的是,第2部分中的石墨的含有率比第1部分中的石墨的含有率大4质量份以上。从在侧周部抑制正极粒料的膨胀这方面而言,第1部分中的石墨的含有率可以为4质量份以下。如上所述,石墨的含有率是指,相对于正极活性物质100质量份而言的质量份。

[0025] 作为添加到正极和负极的导电剂,使用硬碳、软碳、石墨等碳材料。在碳材料中的石墨中,碳原子以形成六边形的网眼的方式结合而成的石墨烯层在平面上铺开。石墨烯层的铺开程度越大,石墨颗粒的体积越大,一个石墨颗粒越可能与多个正极活性物质颗粒接触。例如在一个石墨颗粒与两个正极活性物质颗粒接触的情况下,该石墨颗粒在某一石墨烯层与一个正极活性物质颗粒的表面接触。该石墨颗粒在上述石墨烯层与另一个正极活性物质颗粒的表面接触,或者,可能在与一个正极活性物质颗粒接触的石墨烯层的上方或下方层叠的石墨烯层与另一个正极活性物质颗粒的表面接触。在一个正极活性物质颗粒由于放电而膨胀时,与一个正极活性物质颗粒接触的石墨的石墨烯层作为“杠杆”发挥作用,引起另一个正极活性物质颗粒的移动。结果,在石墨含有率较大的第2部分中,能够在保持一定程度的正极活性物质颗粒间的距离的同时有效地促进正极粒料的膨胀。

[0026] 石墨是指,石墨型晶体结构铺开的材料,通常来讲,是指通过X射线衍射法测定的(002)面的平均面间隔 d_{002} 为0.340nm以下的碳材料。在石墨的例子中,包括土状石墨、脉状石墨(Vein Graphite)、片状石墨(Flake Graphite)、膨胀石墨。膨胀石墨是在石墨的石墨烯层间嵌入硫酸等酸成分并加热使酸成分挥发从而使层间距离膨胀的材料。此外,由单层~10层左右的石墨烯层构成的石墨烯包含于石墨。期望的是,导电剂的90质量%以上由石墨占据。

[0027] 从石墨烯层在其平面方向上充分地铺开,易于获得本公开的效果这方面出发,优选的是,石墨例如包含从由膨胀石墨、片状石墨以及石墨烯构成的组中选择的至少一种。期望的是,石墨的90质量%以上由选自膨胀石墨、片状石墨以及石墨烯所构成的组中的至少一种占据。

[0028] 石墨的柔软性越高即刚度越低,在粒料成型时石墨和活性物质颗粒的密合性越高。另一方面,石墨的柔软性越低即刚度越高,活性物质颗粒的膨胀越容易有助于正极粒料的膨胀。石墨中的膨胀石墨、片状石墨以及石墨烯是具有层状构造的扁平形状。扁平形状的长边与粒径有关系。扁平形状的厚度比长边小,层间距离和厚度与柔软性和刚度有关系。对于片状石墨,由于层间距离小,厚度大,因此,从刚度高这方面考虑是优选的。对于石墨烯,虽然层间距离小,但是厚度小,因此,从柔软性高这方面考虑是优选的。对于膨胀石墨,由于层间距离大,厚度大,因此,从刚度和柔软性均衡这方面考虑是最优选的。另外,对于石墨烯,除了单层以外,还包含层叠有多层(例如,10层左右)六边形的网眼层的石墨烯。

[0029] 在正极粒料内,石墨含有率较小的第1部分是包含正极粒料的侧周面(圆柱的侧周面)的区域,包围石墨含有率较大的第2部分的至少一部分。第1部分能够以包围第2部分的方式沿着正极粒料的侧周面形成为环状。环状部的在正极粒料的中心轴线(圆柱的中心轴线)方向上的厚度(宽度)可以与正极粒料的侧周面的宽度(圆柱的高度)相同,也可以比正极粒料的侧周面的宽度(圆柱的高度)小。即,也可以是,第2部分在呈圆柱形状的正极粒料的上表面侧和/或底面侧的侧周面的一部分暴露。

[0030] 在正极粒料内,石墨含有率较大的第2部分可以是包含正极粒料的中心轴线(圆柱的中心轴线)的至少一部分的区域。也可以是,第2部分是以包含正极粒料的中心轴线(圆柱的中心轴线)的全部的方式在圆柱的轴向上具有与正极粒料的厚度相同的厚度的区域。也可以是,第2部分的在圆柱的轴向上的厚度比正极粒料的厚度小。换言之,在呈圆柱形状的正极粒料的上表面和/或底面的包含中心轴线的区域,既可以是第1部分暴露,也可以是第2

部分暴露。

[0031] 在从正极粒料的中心轴线方向观察该正极粒料时,第1部分的环状部的与中心轴线垂直的截面的截面积相对于第2部分的与中心轴线垂直的截面的截面积越大,正极粒料的侧周部的膨胀越被抑制,正极粒料的中心部相对于侧周部鼓起。结果,在正极粒料的包含底面的底部,靠近中心轴线的中心部的膨胀量比靠近侧周面的侧周部的膨胀量大,在侧周部和中心部之间,中心轴线方向上的位置的差异变大。在正极粒料内,优选的是,第1部分的环状部的距正极粒料的中心轴线的距离的最小值为正极粒料的半径的90%以下(更优选的是80%以下)。换言之,在正极粒料内,对于第1部分的环状部和第2部分的交界,优选的是,位于距正极粒料的中心轴线的距离为正极粒料的半径的90%以下的位置,更优选的是,位于80%以下的位置。在该情况下,正极粒料的中心部的鼓起相对于侧周部足够大,即使在壳体(正极罐)鼓起的情况下,也容易维持正极粒料和壳体之间的良好的电连接。

[0032] 由于相对于正极粒料的第1部分,第2部分在放电时选择性地更大地膨胀,因此即使在壳体(正极罐)鼓起的情况下,也能够维持正极粒料和壳体之间的良好的电连接。在该情况下,通过充分增大正极粒料的维持与壳体的良好的电连接的部分主要是第2部分与壳体之间的接触面积,能够提高放电时的内部电阻的上升的抑制效果,进一步提高放电容量。从该观点出发,在正极粒料内,优选的是,第2部分的距正极粒料的中心轴线的距离的最大值为正极粒料的半径的50%以上,更优选的是60%以上。换言之,在正极粒料内,对于第1部分的环状部和第2部分的交界,优选的是,位于距正极粒料的中心轴线的距离为正极粒料的半径的50%以上的位置,更优选的是,位于60%以上的位置。

[0033] 在正极粒料内,对于第1部分的环状部和第2部分的交界,优选的是,位于距正极粒料的中心轴线的距离为正极粒料的半径的50%以上且90%以下的位置,更优选的是,位于60%以上且80%以下的位置。

[0034] 优选的是,第1部分的中心轴线方向的厚度(宽度)在其环状部处为正极粒料的厚度的50%以上。同样地,优选的是,第2部分的中心轴线方向的厚度为正极粒料的厚度的50%以上。正极粒料内的环状部和第2部分的中心轴线方向的位置不特别限定,可以是,在正极粒料内靠正极罐侧地配置,也可以是,在正极粒料内靠负极或分隔件侧地配置。

[0035] 具有上述的第1部分和第2部分的正极粒料例如能够通过以下方式来制造:在将第1部分形成用的正极合剂放入模具而预成形第1部分之后,将预成形后的第1部分和第2部分形成用的正极合剂配置在正极粒料形成用的模具的内部,将整体加压成形为粒料状,或者,在将第2部分形成用的正极合剂放入模具而预成形第2部分之后,将预成形后的第2部分和第1部分形成用的正极合剂配置在正极粒料形成用的模具的内部,将整体加压成形为粒料状。也可以是,第1部分形成用的模具和正极粒料形成用的模具的一部分共用。在此,第1部分形成用的正极合剂和第2部分形成用的正极合剂分别包含正极活性物质、导电剂以及粘结剂,但在导电剂中包含的石墨的含有率不同。在第1部分形成用的正极合剂中包含的石墨的含有率比在第2部分形成用的正极合剂中包含的石墨的含有率小。

[0036] 也可以是,在正极粒料内,使在第1部分中包含的粘结剂和在第2部分中包含的粘结剂不同。从不妨碍石墨的膨胀促进效果的观点出发,优选的是,第2部分包含聚四氟乙烯(PTFE)作为粘结剂。PTFE具有以纤维状态与活性物质或导电剂呈网眼状缠绕的粘结构造,因此,柔软性高,几乎不妨碍石墨对正极粒料的膨胀作用。相对于此,作为在第1部分中包含

的粘结剂,从抑制第1部分处的正极的膨胀的观点出发,优选的是,包含全氟乙烯丙烯共聚物(FEP)作为粘结剂。FEP具有在高温下通过热处理而熔融从而在活性物质和导电剂之间润湿扩展并再凝固而无间隙地密合的粘结构造,因此,易于抑制正极粒料的膨胀。

[0037] 以下,对于本公开的一实施方式的锂一次电池的结构,更具体地进行说明。

[0038] 在图1A的剖视图中示出本实施方式的锂一次电池(硬币形或纽扣形)的一例的结构。图1A的锂一次电池10包括正极11、分隔件12、负极13以及壳体20。壳体20包括作为正极端子发挥功能正极壳体21、作为负极端子发挥功能的封口板22以及配置在正极壳体21和封口板22之间的衬垫23。正极11和负极13隔着分隔件12相对。

[0039] 在正极壳体21和封口板22之间配置正极11、分隔件12、负极13、衬垫23以及非水电解液24,通过使正极壳体21的上部向内侧弯曲并啮紧,而使正极壳体21封闭。

[0040] 图1B是正极11的俯视图。正极11具备正极粒料91,该正极粒料91包含正极活性物质、导电剂以及粘结剂,并且是被加压成形为粒料状(圆柱形状)的成型体。正极粒料91具有:侧周面1C,其沿环绕中心轴线11C的周向Dc延伸,该中心轴线11C沿作为上下方向的中心轴线方向Da延伸;以及上表面1A和底面1B,其与侧周面1C相连,在中心轴线11C上位于彼此相反侧的位置。导电剂包含石墨。正极11根据组成的不同,被划分为第1部分11A和第2部分11B。第1部分11A包含圆柱形状的侧周面1C的至少一部分,能够以包围第2部分11B的至少一部分的方式沿着侧周面1C(例如,呈环状)配置。第2部分11B是正极11的除了第1部分11A以外的部分。第2部分11B中的石墨的含有率比第1部分11A中的石墨的含有率大。第1部分11A具有正极粒料91的侧周面1C的部分1D。侧周面1C的部分1D在周向Dc的整周上沿着侧周面1C延伸。侧周面1C的部分1D可以是侧周面1C的整体。也可以是,侧周面1C的部分1D是侧周面1C的一部分,在该情况下,第2部分11B具有正极粒料91的侧周面1C的部分1E。

[0041] 在图2和图3示出正极11内的第1部分11A和第2部分11B的形状以及配置的例子。在图2和图3中,对于构成例1~6,分别示出在由包含正极11的中心轴线11C的平面剖切了时的正极11的截面中的第1部分11A和第2部分11B的分布形状以及正极11的上表面1A和底面1B中的第1部分11A和第2部分11B的分布形状。正极11的上表面1A是与负极13相对的负极相对面,底面1B是与正极壳体21相对的正极壳体相对面。

[0042] 在构成例1~6中,第1部分11A具有沿着呈圆柱形状的正极11的侧周面1C在周向Dc的整周上延伸地形成的环状部11P。环状部11P包围第2部分11B的侧周面2C。在正极11的侧周面1C的周向Dc的整周上,环状部11P暴露。然而,也可以是,在侧周面1C的周向Dc的一部分具有第1部分11A不暴露但第2部分11B暴露的区域。与正极11的形状对应,第2部分11B也能够为大致圆柱形状。在该情况下,第2部分11B的上表面2A和底面2B与正极11(正极粒料91)的上表面1A和底面1B同样地被定义。即,第2部分11B的上表面2A与负极13相对,底面2B与正极壳体21相对。

[0043] 在图2所示的构成例1中,第1部分11A是在正极11的侧周面1C的整个面暴露且距呈圆柱形状的正极11的中心轴线11C的距离为规定值以上的环状部11P。在该情况下,第2部分11B是距呈圆柱形状的正极11的中心轴线11C的距离小于规定值的区域。第1部分11A和第2部分11B的中心轴线方向Da的厚度(宽度)均与正极11的中心轴线方向Da的厚度(圆柱的高度)相等。在该情况下,正极11的上表面1A和底面1B分别具有第1部分11A和第2部分11B暴露的区域。在正极11的上表面1A和底面1B的侧周面1C侧,第1部分11A暴露,在中心轴线11C侧,

第2部分11B暴露。

[0044] 优选的是,规定第1部分11A和第2部分11B的交界的、距正极11的中心轴线11C的距离处于正极11的半径的50%以上且90%以下的范围,更优选的是处于60%以上且80%以下的范围。

[0045] 也可以如图2的构成例2、3所示,第1部分11A的中心轴线方向Da的厚度(宽度)比正极11的中心轴线方向Da的厚度(圆柱的高度)小。在该情况下,在正极11的上表面1A和底面1B中的至少一者,第1部分11A不暴露,仅第2部分11B暴露。构成例2是在正极11的底面1B的整个面中第2部分11B暴露的情况的例子,构成例3是在正极11的上表面1A的整个面中第2部分11B暴露的情况的例子。

[0046] 此外,也可以如图3的构成例4、5所示,第1部分11A除了覆盖第2部分11B的侧周面2C以外,还覆盖第2部分11B的上表面2A和底面2B中的至少一者。在该情况下,在正极11的上表面1A和底面1B中的至少一者,第2部分11B不暴露,仅第1部分11A暴露。构成例4是第1部分11A覆盖第2部分11B的底面2B且在正极11的底面1B的整个面中第1部分11A暴露的情况的例子。构成例5是第1部分11A覆盖第2部分11B的上表面2A且在正极11的上表面1A的整个面中第1部分11A暴露的情况的例子。在图3的构成例4、5的情况下,第1部分11A中的在与中心轴线11C垂直且远离中心轴线11C的径向Dr上与第2部分11B相对的部分是环状部11P,环状部11P的中心轴线方向Da的厚度(宽度)与第2部分11B的中心轴线方向Da的厚度相等。

[0047] 图3所示的构成例6与构成例2、3同样,是第1部分11A的中心轴线方向Da的厚度(宽度)比正极11的中心轴线方向Da的厚度(圆柱的高度)小的例子,并且是在正极11的上表面1A和底面1B这两者中,第1部分11A不暴露,仅第2部分11B暴露的情况的例子。

[0048] 优选的是,第1部分11A的构成环状部11P的部分的中心轴线方向Da的厚度(宽度)为正极11的中心轴线方向Da的厚度(圆柱的高度)的50%以上。

[0049] 构成例1~3、6所示的正极11(正极粒料91)例如能够通过以下方式来制造:在第1部分11A用的正极合剂放入模具而预成形第1部分11A之后,将预成形后的第1部分11A和第2部分11B用的正极合剂配置在正极粒料91形成用的模具的内部,将整体加压成形为粒料状。另一方面,构成例4、5所示的正极11(正极粒料91)例如能够通过以下方式来制造:在第2部分11B用的正极合剂放入模具而预成形第2部分11B之后,将预成形后的第2部分11B和第1部分11A用的正极合剂配置在正极粒料形成用的模具的内部,并作为整体来加压成形为粒料状。

[0050] 正极的除了上述以外的构成要素和除了正极以外的构成要素(负极、分隔件、非水电解液、壳体等)没有特别限定,电池也可以包含除了上述的构成要素以外的构成要素(例如集电体)。也可以是,除了正极以外的构成要素使用在通常的锂一次电池中使用的公知的构成要素。

[0051] 以下,对锂一次电池的其他的构成要素的例子进行说明。

[0052] (正极)

[0053] 正极包含正极活性物质。也可以是,正极还包含其他物质(通常的锂一次电池的正极所使用的公知的物质等)。正极包含粘合剂(粘结剂)和导电剂。在导电剂中,包含石墨。也可以是,包含除了石墨以外的其他材料作为导电剂。作为其他材料,可列举出炭黑(科琴黑等)等碳系材料。作为粘结剂,可列举出聚四氟乙烯(PTFE)、全氟烷氧基烷烃(PFA)、全氟乙

烯丙烯共聚物 (FEP) 和乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE)、聚偏二氟乙烯 (PVDF) 等氟化碳树脂。

[0054] 也可以是,在正极中包含的粘结剂的质量处于在正极中包含的正极活性物质的质量的1.2%~6%的范围(例如1.5%~3%的范围)。通过包含上述的范围的粘合剂,从而正极的形成变得容易,特别是量产性提高。

[0055] 作为在正极中包含的正极活性物质,可列举出二氧化锰。包含二氧化锰的正极表现出比较高的电压,脉冲放电特性优异。二氧化锰可以为包含多种结晶状态的混晶状态。也可以是,在正极包含除了二氧化锰以外的锰氧化物。作为除了二氧化锰以外的锰氧化物,可列举出 MnO 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、 Mn_2O_7 等。优选的是,在正极中包含的锰氧化物的主要成分为二氧化锰。

[0056] 也可以是,在正极中包含的二氧化锰的一部分掺杂有锂。如果锂的掺杂量为少量,则能够确保高容量。二氧化锰和掺杂了少量的锂的二氧化锰能够由 Li_xMnO_2 ($0 \leq x \leq 0.05$) 表示。另外,优选的是,在正极中包含的锰氧化物整体的平均组成为 Li_xMnO_2 ($0 \leq x \leq 0.05$)。另外,Li的比率x通常伴随着锂一次电池的放电的进行而增加。优选的是,Li的比率x在锂一次电池的放电初期的状态下为0.05以下。

[0057] 正极能够包含在锂一次电池中使用的其他的正极活性物质。作为其他的正极活性物质,可列举出氟化石墨等。优选的是, Li_xMnO_2 在正极活性物质整体中所占的比例为90质量%以上。

[0058] 作为二氧化锰,优选使用电解二氧化锰。根据需要,也可以使用实施了中和处理、清洗处理以及焙烧处理中的至少任一处理的电解二氧化锰。电解二氧化锰通常通过硫酸锰水溶液的电解而得到。

[0059] 若调节电解合成时的条件,则能够提高二氧化锰的结晶度,能够减小电解二氧化锰的比表面积。 Li_xMnO_2 的BET比表面积既可以是 $10m^2/g$ 以上且 $50m^2/g$ 以下,也可以是 $10m^2/g$ 以上且 $30m^2/g$ 以下。 Li_xMnO_2 的BET比表面积能够通过公知的方法来测定,例如,使用比表面积测定装置(例如,mountech(マウンテック)株式会社制)基于BET法来测定。例如,能够将自从电池取出的正极分离出的 Li_xMnO_2 作为测定试样。

[0060] 优选的是,作为正极活性物质的 Li_xMnO_2 的平均粒径例如为 $20\mu m \sim 50\mu m$ 。在此,平均粒径是指体积基准的中值粒径D50,通过激光衍射式粒径分布测定装置来测定。

[0061] (负极)

[0062] 负极包含从由金属锂和锂合金构成的组中选择的至少一种作为负极活性物质。负极既可以包含金属锂或锂合金,也可以包含金属锂和锂合金这两者。例如,也可以将包含金属锂和锂合金的复合物用于负极。

[0063] 锂合金不特别限定,能够使用作为锂一次电池的负极活性物质而使用的合金。作为锂合金,可列举出Li-Al合金、Li-Sn合金、Li-Ni-Si合金、Li-Pb合金等。对于在锂合金中包含的除了锂以外的金属元素的含有量,从放电容量的确保、内部电阻的稳定化的观点出发,优选的是0.05质量%~15质量%。

[0064] (分隔件)

[0065] 锂一次电池通常具备介于正极和负极之间的分隔件。作为分隔件,优选使用多孔质片,该多孔质片由对锂一次电池的内部环境具有耐性的绝缘性材料形成。具体地说,可列举出合成树脂制的无纺布、合成树脂制的微多孔膜或它们的层叠体等。

[0066] 作为用于无纺布的合成树脂,例如,可列举出聚丙烯、聚苯硫醚、聚对苯二甲酸丁二醇酯等。作为用于微多孔膜的合成树脂,例如,可列举出聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烃树脂等。微多孔膜也可以根据需要而含有无机颗粒。

[0067] (电解液)

[0068] 电解液24不特别限定,可以使用在锂一次电池中通常使用的非水电解液。对于电解液24,例如,能够使用使锂盐或锂离子溶解于非水溶剂而得到的非水电解液。

[0069] 作为非水溶剂,可列举出通常能够用于锂一次电池的非水电解液的有机溶剂。作为非水溶剂,可列举出醚、酯、碳酸酯等。作为非水溶剂,能够使用二甲醚、 γ -丁内酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、1,2-二甲氧基乙烷等。非水电解液既可以是包含一种非水溶剂,也可以是包含两种以上的非水溶剂。

[0070] 从提高锂一次电池的放电特性的观点出发,优选的是,非水溶剂包含沸点高的环状碳酸酯和即使在低温下也为低粘度的链状醚。优选的是,环状碳酸酯包含从由碳酸亚丙酯(PC)和碳酸亚乙酯(EC)构成的组中选择的至少一种,特别优选的是PC。优选的是,链状醚在25°C下具有1mPa·s以下的粘度,特别优选的是包含二甲氧基乙烷(DME)。另外,非水溶剂的粘度使用由RheoSense(レオセンス)公司制造的微量样品粘度计m-VROC,在25°C温度下,通过基于剪切速度10000(1/s)的测定来求出。

[0071] 作为锂盐,例如,能够利用在锂一次电池中通常作为溶质而使用的锂盐。作为这样的锂盐,例如,可列举出 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiR_aSO_3 (R_a 是碳数1~4的氟化烷基)、 LiFSO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2R_b)$ (SO_2R_c)(R_b 和 R_c 分别独立地为碳数1~4的氟化烷基)、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 。非水电解液24既可以包含一种上述的锂盐,也可以包含两种以上。

[0072] 在电解液24中包含的锂离子的浓度(锂盐的合计浓度)例如为0.2mol/L~2.0mol/L,也可以为0.3mol/L~1.5mol/L。

[0073] 电解液24根据需要也可以包含添加剂。作为这样的添加剂,可列举出丙磺酸内酯、碳酸亚乙烯酯等。在非水电解液24中包含的这样的添加剂的合计浓度例如为0.003mol/L~5mol/L。

[0074] (壳体)

[0075] 壳体20(正极壳体21或正极罐)例如是由具有导电性的不锈钢形成。

[0076] 锂一次电池的壳体20的形状(即电池的形状)整体为扁平形。壳体20例如既可以为扁平的方形,也可以为硬币形(包含纽扣形)。在本实施方式的锂一次电池是使用硬币形的壳体20的硬币形的锂一次电池的情况下,典型地,正极和负极分别是圆板状。

[0077] 也可以是,壳体20包括作为正极端子发挥功能的正极壳体21、作为负极端子发挥功能的封口板22以及配置在正极壳体21和封口板22之间的衬垫23。衬垫23的材料不特别限定,能够使用通常用于衬垫23的材料。在衬垫23的材料的例子中,包含聚丙烯(PP)、聚苯硫醚(PPS)、全氟烷氧基烷烃(PFA)以及聚醚醚酮(PEEK)这样的树脂。

[0078] <实施例>

[0079] 对于本实施方式的锂一次电池,通过以下的实施例来更详细地说明。然而,本发明并不限定于以下的实施例。

[0080] 《锂一次电池A1~A15、B1~B6》

[0081] (1) 正极的制作

[0082] 将电解二氧化锰、导电剂、粘结剂以规定的质量比混合来调制正极合剂。作为导电剂,使用炭黑和石墨。作为石墨,从平均粒径为 $50\mu\text{m}$ 且厚度为约 $3\mu\text{m}$ 且层间距离为约 500nm 的膨胀石墨、平均粒径为约 $50\mu\text{m}$ 且厚度为约 $0.2\mu\text{m}$ 且层间距离为约 0.34nm 的片状石墨、平均粒径为约 $50\mu\text{m}$ 且厚度为约 $0.01\mu\text{m}$ 且层间距离为约 0.34nm 的石墨烯中选择来使用。作为粘结剂,选择PTFE或FEP来使用。

[0083] 制作多种(12种)导电剂的组成和/或粘结剂的组成不同的正极合剂,来作为正极的第1部分11A形成用的正极合剂或第2部分11B形成用的正极合剂使用。在各正极合剂中,炭黑的含有比率恒定,相对于二氧化锰100质量份为1质量份。在表1中示出在各正极合剂中包含的石墨和粘结剂的种类以及含有比率。在表1中,含有比率由相对于二氧化锰100质量份而言的质量份表示。

[0084] 从表1所示的正极合剂X1~X12中的正极合剂X1~X6中选择一种作为第1部分11A形成用的正极合剂。将第1部分11A形成用的正极合剂放入规定的模具,压实而预成形,得到环状的预成形体。预成形体的外径(直径)为 14.5mm ,内径(直径)为 13mm ,中心轴线方向的厚度(宽度)为 1.9mm 。

[0085] 而且,从表1所示的正极合剂X1~X6中选择一种作为第2部分11B形成用的正极合剂。将预成形体嵌入正极粒料形成用的模具,向预成形体的内侧(成为环的内侧的部分)填充第2部分11B形成用的正极合剂。之后,通过冲压成型,得到外径(直径)为 14.5mm 且高度 1.9mm 的圆柱形状的正极粒料91。在正极粒料91内,第1部分11A和第2部分11B如图2的构成例1所示那样分布。

[0086] 【表1】

正极合剂	石墨		粘结剂	
	种类	相对于正极活性物质100质量份而言的质量份	种类	相对于正极活性物质100质量份而言的质量份
X1	-	0	PTFE	2
X2	膨胀石墨	2	PTFE	2
X3	膨胀石墨	4	PTFE	2
X4	膨胀石墨	6	PTFE	2
X5	膨胀石墨	8	PTFE	2
X6	膨胀石墨	10	PTFE	2
X7	-	0	FEP	2
X8	膨胀石墨	8	FEP	2
X9	石墨烯	2	PTFE	2
X10	石墨烯	10	PTFE	2
X11	片状石墨	2	PTFE	2
X12	片状石墨	10	PTFE	2

[0088] (2) 负极的制作

[0089] 通过冲裁金属锂的板,而得到直径 16mm 且厚度 0.8mm 的圆板状的负极。

[0090] (3) 非水电解液的调制

[0091] 将碳酸亚丙酯(PC)和1,2-二甲氧基乙烷(DME)以1:1的体积比混合,得到非水溶剂。通过使高氯酸锂(LiClO_4)在该非水溶剂中以成为 0.5mol/L 的浓度的方式溶解,来调制非水电解液24。

[0092] (4) 锂一次电池的组装

[0093] 准备聚丙烯制的无纺布(厚度0.5mm)作为分隔件。准备聚丙烯制的衬垫23。准备通过冲压加工板厚为0.2mm的导电性的不锈钢而形成的正极壳体21。准备通过冲压加工板厚为0.25mm的导电性的不锈钢而形成的封口板22。使用上述的正极粒料91、负极、电解液24、分隔件、正极壳体21、衬垫23以及封口板22, 组装图1A所示的构造的扁平形锂一次电池(CR2032型)。

[0094] 如此, 制作第1部分11A和第2部分11B的结构不同的试验用的锂一次电池A1~A15、B1~B6, 进行了如下所述的评价。

[0095] (5) 评价

[0096] [放电容量]

[0097] 根据日本工业标准JIS C 8515:2017进行放电输出试验, 测定放电容量。

[0098] 将制造的锂一次电池放置在20℃的环境中。在将锂一次电池与15kΩ的负载电阻连接的状态下进行放电, 放电至端子间电压达到2.0V。求出直到端子间电压达到2.0V为止流过的放电电荷量。对10个锂一次电池, 进行放电电荷量的测定, 将平均值作为放电容量(mAh)。

[0099] [正极的膨胀度的测定]

[0100] 分解放电容量测定后的电池并取出正极粒料91。将正极粒料91以中心轴线11C与上下方向一致的方式且以上表面1A(负极相对面)为下的方式放置, 测定正极粒料91的底面1B的中心位置处的高度h1和侧周部的高度h2。侧周部的高度h2是将位于下述圆周上且在周向Dc上等角度地相隔90度的四个位置处的高度取平均而求出的, 上述圆周是距中心轴线11C的距离位于第1部分11A的环状部11P的外周和内周各自距中心轴线11C的距离的中间的圆周。根据 $\Delta h = h1 - h2$, 求出底面1B的中心位置和周缘位置之间的高度差 Δh (mm)。

[0101] 对10个锂一次电池, 进行高度差 Δh 的测定, 将平均值作为膨胀度 Δ (mm)来进行了评价。

[0102] 在表2中示出评价结果。对于正极合剂X1~X6, 如表1所示, 在各正极合剂中包含的粘结剂的种类和其含有比率相同, 仅作为导电剂所包含的石墨(膨胀石墨)的含有率不同。在表2中一并示出在各锂一次电池中使用的正极合剂和正极合剂中的石墨含有比率。

[0103] 【表2】

[0104]

电池	第1部分		第2部分		放电容量 (mAh)	膨胀度 Δ (mm)
	正极合剂	石墨含有比率 (相对于正极活性 物质100质量份而 言的质量份)	正极合剂	石墨含有比率 (相对于正极活 性物质100质量份 而言的质量份)		
B1	X1	0	X1	0	220	0
A1	X1	0	X2	2	231	0.03
A2	X1	0	X3	4	240	0.1
A3	X1	0	X4	6	245	0.12
A4	X1	0	X5	8	250	0.14
A5	X1	0	X6	10	250	0.14
B2	X2	2	X2	2	218	0
A6	X2	2	X3	4	230	0.04
A7	X2	2	X4	6	240	0.1
A8	X2	2	X5	8	245	0.12
A9	X2	2	X6	10	250	0.14
B3	X3	4	X3	4	216	0
A10	X3	4	X4	6	230	0.03
A11	X3	4	X5	8	240	0.1
A12	X3	4	X6	10	245	0.12
B4	X4	6	X4	6	214	0
A13	X4	6	X5	8	230	0.04
A14	X4	6	X6	10	235	0.09
B5	X5	8	X5	8	212	0
A15	X5	8	X6	10	230	0.03
B6	X6	10	X6	10	210	0

[0105] 对于锂一次电池B1~B6,在第1部分11A和第2部分11B中,正极合剂的组成相同,石墨含有比率也在第1部分11A和第2部分11B中相同。在该情况下,在第1部分11A和第2部分11B中,膨胀率没有差异,膨胀度 Δ 实质上等于0。此外,放电容量较小。在锂一次电池B1~B6中,可以观察到石墨含有比率越高,正极粒料91越容易膨胀,放电容量越降低的倾向。考虑这是因为,由于正极粒料91整体均匀地膨胀而正极壳体21鼓起,在正极粒料91的中心部,正极粒料91和正极壳体21的电连接容易断开。

[0106] 相对于此,在锂一次电池A1~A15中,由于第2部分11B中的石墨含有比率比第1部分11A高(第1部分11A中的石墨含有比率比第2部分11B低),因此放电容量提高。在锂一次电池A1~A15中,构成为正极粒料91的中心部比周缘部膨胀,因此,膨胀度 Δ 取正的值。由此认为,即使在由于正极的膨胀而正极壳体21鼓起的情况下,也能够正极粒料91的中心部维持正极粒料91和正极壳体21的电连接,能够将放电容量维持得较高。

[0107] 特别是,在第2部分11B和第1部分11A中的石墨含有比率的差相对于正极活性物质100质量份为4质量份以上的锂一次电池A2~A5、A7~A9、A11、A12、A14中,放电容量显著地提高。

[0108] 第1部分11A和第2部分11B中的石墨含有比率越高,正极粒料91越容易膨胀,越容易在正极粒料91内吸入电解液24。结果,保持在分隔件内的电解液24越少,有时导致内部电阻的上升和放电容量的降低。然而,根据表2,在第1部分11A中的石墨含有比率相对于正极活性物质100质量份位于4质量份以下的范围内的情况下,能够将放电容量维持得较高。

[0109] 《锂一次电池A16~A18、B7》

[0110] 在锂一次电池B1、A1、A5中,将在第1部分11A的形成中使用的正极合剂从X1变更为X7。即,将在第1部分11A中包含的粘结剂从PTFE变更为FEP。除此以外,与锂一次电池B1、A1、A5同样地,分别制作锂一次电池B7、A16、A17,并同样地进行了评价。

[0111] 此外,在锂一次电池A15中,将在第1部分11A的形成中使用的正极合剂从X5变更为X8。即,将在第1部分11A中包含的粘结剂从PTFE变更为FEP。除此以外,与锂一次电池A15同样地,制作锂一次电池A18,并同样地进行了评价。

[0112] 在表3中示出评价结果。与表2所示的锂一次电池B1、A1、A5、A15比较,通过将FEP用于在第1部分11A中包含的粘结剂,可以观察到放电容量的提高。

[0113] 【表3】

电池	第1部分		第2部分		放电容量 (mAh)	膨胀度 Δ (mm)
	正极合剂	石墨含有比率(相对于正极活性物质100质量份而言的质量份)	正极合剂	石墨含有比率(相对于正极活性物质100质量份而言的质量份)		
B7	X7	0	X1	0	221	0
A16	X7	0	X2	2	236	0.07
A17	X7	0	X6	10	252	0.16
A18	X8	8	X6	10	235	0.06

[0115] 《锂一次电池A19~A27》

[0116] 在正极的制作中,在使用第1部分11A形成用的正极合剂而得到环状的预成形体时,将预成形体的内径(直径)从13mm分别变更为11mm、9mm、7mm,准备第1部分11A和第2部分11B的体积比不同的多种正极粒料91。

[0117] 在第1部分11A的形成中使用正极合剂X1,在第2部分11B的形成中使用正极合剂X2,与锂一次电池A1同样地,制作第1部分11A的内径(直径)为11mm的锂一次电池A19、第1部分11A的内径(直径)为9mm的锂一次电池A20以及第1部分11A的内径(直径)为7mm的锂一次电池A21,并同样地进行了评价。

[0118] 在第1部分11A的形成中使用正极合剂X1,在第2部分11B的形成中使用正极合剂X6,与锂一次电池A5同样地,制作第1部分11A的内径(直径)为11mm的锂一次电池A22、第1部分11A的内径(直径)为9mm的锂一次电池A23以及第1部分11A的内径(直径)为7mm的锂一次电池A24,并同样地进行了评价。

[0119] 在第1部分11A的形成中使用正极合剂X5,在第2部分11B的形成中使用正极合剂X6,与锂一次电池A15同样地,制作第1部分11A的内径(直径)为11mm的锂一次电池A25、第1部分11A的内径(直径)为9mm的锂一次电池A26以及第1部分11A的内径(直径)为7mm的锂一次电池A27,并同样地进行了评价。

[0120] 在表4中示出评价结果。在表4中一并示出将第1部分11A的内径(直径)设为 R_1 、将第1部分11A的外径(正极粒料91的外径)(直径)设为 R_2 时 R_1/R_2 的值。此外,从表2转载锂一次电池A1、A5、A15的结果将其一并示出。根据表4,在 R_1 位于 R_2 的50%以上且90%以下的范围内的情况下(换言之,在第1部分11A和第2部分11B的交界位于正极粒料91的距中心轴线11C的距离为正极粒料91的半径的50%以上且90%以下的位置的情况下),能够容易地实现高放电容量。而且,在 R_1 位于 R_2 的60%以上且80%以下的范围内的情况下,能够实现显著高的放电容量。

[0121] 【表4】

电池	石墨含有比率 (相对于正极活性物质100质量份而言的质量份)		第1部分的内径 R_1 (mm)	R_1/R_2 (%)	放电容量 (mAh)	膨胀度 Δ (mm)
	第1部分	第2部分				
A1	0	2	13	90	231	0.03
A19	0	2	11	76	232	0.05
A20	0	2	9	62	234	0.06
A21	0	2	7	48	230	0.03
A5	0	10	13	90	250	0.14
A22	0	10	11	76	251	0.15
A23	0	10	9	62	252	0.15
A24	0	10	7	48	249	0.13
A15	8	10	13	90	230	0.03
A25	8	10	11	76	232	0.05
A26	8	10	9	62	233	0.06
A27	8	10	7	48	231	0.04

[0122]

[0123] 《锂一次电池A29~A31》

[0124] 在锂一次电池A1中,将在第2部分11B的形成中使用的正极合剂从X2变更为X9或X11。即,将在第2部分11B中包含的石墨的种类从膨胀石墨变更为石墨烯或片状石墨。除此以外,与锂一次电池A1同样地,制作在第2部分11B中包含石墨烯的锂一次电池A28和在第2部分11B中包含片状石墨的锂一次电池A29,并同样地进行了评价。

[0125] 此外,在锂一次电池A5中,将在第2部分11B的形成中使用的正极合剂从X6变更为X10或X12。即,将在第2部分11B中包含的石墨的种类从膨胀石墨变更为石墨烯或片状石墨。除此以外,与锂一次电池A5同样地,制作在第2部分11B中包含石墨烯的锂一次电池A30和在第2部分11B中包含片状石墨的锂一次电池A31,并同样地进行了评价。

[0126] 在表5中示出评价结果。在表5中,从表2转载锂一次电池A1、A5的结果将其一并示出。

[0127] 【表5】

电池	石墨含有比率 (相对于正极活性物质100质量份而言的质量份)		第2部分中的石墨种类	放电容量 (mAh)	膨胀度 Δ (mm)
	第1部分	第2部分			
A1	0	2	膨胀石墨	231	0.03
A28	0	2	石墨烯	230	0.05
A29	0	2	片状石墨	230	0.06
A5	0	10	膨胀石墨	250	0.14
A30	0	10	石墨烯	248	0.13
A31	0	10	片状石墨	246	0.13

[0128]

[0129] 《锂一次电池A32~A37》

[0130] 在第1部分11A的形成中使用正极合剂X1,在第2部分11B的形成中使用正极合剂X2。在正极的制作中,在使用第1部分11A形成用的正极合剂而得到环状的预成形体时,将预成形体的中心轴线方向的厚度(宽度)从1.9mm变更为0.95mm或0.80mm。

[0131] 将预成形体嵌入正极粒料91形成用的模具,在未被预成形体填埋的剩余部分填充

第2部分11B形成用的正极合剂。之后,通过冲压成型,得到外径(直径)为14.5mm且高度1.9mm的圆柱形状的正极粒料91。

[0132] 除此以外,与锂一次电池A1同样地,制作锂一次电池A32~A37,并同样地进行了评价。在锂一次电池A32~A37中,将正极粒料91内的第1部分11A和第2部分11B的分布形状设为图2的构成例2、3、图3的构成例6中的任一者。

[0133] 在表6中示出评价结果。在表6中一并示出第1部分11A的构成环状部11P的部分的中心轴线方向Da的厚度d的值和厚度d相对于正极粒料91的中心轴线方向Da的厚度D的比d/D的值。此外,从表2转载锂一次电池A1的结果将其一并示出。根据表6,第1部分11A的构成环状部11P的部分的中心轴线方向Da的厚度d只要为正极粒料91的厚度D的40%以上即可,优选的是正极粒料91的厚度D的50%以上。

[0134] 【表6】

电池	第1部分和第2部分的形状	第1部分的环状部的厚度d (mm)	厚度比d/D (%)	放电容量 (mAh)	膨胀度 Δ (mm)
A1	构成例1	1.9	100	231	0.03
A32	构成例2	0.95	50	230	0.03
A33	构成例2	0.8	42	230	0.02
A34	构成例3	0.95	50	231	0.03
A35	构成例3	0.8	42	231	0.03
A36	构成例6	0.95	50	230	0.03
A37	构成例6	0.8	42	230	0.04

[0136] 《锂一次电池A38~A41》

[0137] 在第1部分11A的形成中使用正极合剂X1,在第2部分11B的形成中使用正极合剂X2。将正极合剂X2放入规定的模具,压实而预成形,得到作为第2部分11B的粒料状的预成形体。预成形体的外径(直径)为13mm,中心轴线方向Da的厚度(宽度)为0.95mm或0.80mm。

[0138] 将预成形体放置在正极粒料91形成用的模具的中央,在未被预成形体填埋的剩余部分填充第1部分11A形成用的正极合剂X1。之后,通过冲压成型,得到外径(直径)为14.5mm且高度1.9mm的圆柱形状的正极粒料91。

[0139] 如此,正极粒料91内的第1部分11A和第2部分11B的分布形状由图3的构成例4或构成例5表示,除此以外,制作与锂一次电池A1类似的锂一次电池A38~A41,并同样地进行了评价。

[0140] 在表7中示出评价结果。在表7中一并示出第2部分11B的中心轴线方向Da的厚度d的值和厚度d相对于正极粒料91的中心轴线方向Da的厚度D的比d/D的值。此外,从表2转载锂一次电池A1的结果将其一并示出。根据表7可知,第2部分11B的中心轴线方向Da的厚度d只要为正极粒料91的厚度D的40%以上即可,优选的是正极粒料91的厚度D的50%以上。

[0141] 【表7】

电池	第1部分和第2部分的形状	第2部分的厚度 d (mm)	厚度比 d/D (%)	放电容量 (mAh)	膨胀度 Δ (mm)
[0142] A1	构成例 1	1.9	100	231	0.03
A38	构成例 4	0.95	50	230	0.03
A39	构成例 4	0.8	42	231	0.04
A40	构成例 5	0.95	50	231	0.04
A41	构成例 5	0.8	42	230	0.03

[0143] 《锂一次电池A42 ~ A47》

[0144] 在第1部分11A的形成中使用正极合剂X1,在第2部分11B的形成中使用正极合剂X6.除此以外,与锂一次电池A32 ~ A37同样地,使第1部分11A的构成环状部11P的部分的中心轴线方向Da的厚度d变化,制作锂一次电池A42 ~ A47,并同样地进行了评价.即,锂一次电池A42 ~ A47相当于在锂一次电池A32 ~ A37中分别将第2部分11B中的石墨含有比率从相对于正极活性物质100质量份而言为2质量份变更为10质量份而得到的锂一次电池。

[0145] 在表8中示出评价结果.在表8中一并示出第1部分11A的构成环状部11P的部分的中心轴线方向的厚度d和厚度d相对于正极粒料91的中心轴线方向Da的厚度D的比d/D的值.此外,从表2转载锂一次电池A5的结果将其一并示出.根据表8,第1部分11A的构成环状部11P的部分的中心轴线方向Da的厚度d只要为正极粒料91的厚度D的40%以上即可,优选的是正极粒料91的厚度D的50%以上。

[0146] 【表8】

电池	第1部分和第2部分的形状	第1部分的环状部的厚度 d (mm)	厚度比 d/D (%)	放电容量 (mAh)	膨胀度 Δ (mm)
[0147] A5	构成例 1	1.9	100	250	0.14
A42	构成例 2	0.95	50	245	0.12
A43	构成例 2	0.8	42	240	0.11
A44	构成例 3	0.95	50	245	0.13
A45	构成例 3	0.8	42	240	0.10
A46	构成例 6	0.95	50	232	0.03
A47	构成例 6	0.8	42	231	0.02

[0148] 《锂一次电池A48 ~ A51》

[0149] 在第1部分11A的形成中使用正极合剂X1,在第2部分11B的形成中使用正极合剂X6.除此以外,与锂一次电池A38 ~ A41同样地,使第2部分11B的中心轴线方向Da的厚度d变化,制作锂一次电池A48 ~ A51,并同样地进行了评价.即,锂一次电池A48 ~ A51相当于在锂一次电池A38 ~ A41中分别将第2部分11B中的石墨含有比率从相对于正极活性物质100质量份而言为2质量份变更为10质量份而得到的锂一次电池。

[0150] 在表9中示出评价结果.在表9中一并示出第2部分11B的中心轴线方向Da的厚度d和厚度d相对于正极粒料91的中心轴线方向Da的厚度D的比d/D的值.此外,从表2转载锂一次电池A5的结果将其一并示出.根据表9,在第2部分11B的中心轴线方向Da的厚度d为正极粒料91的厚度D的40%以上的情况下,得到高放电容量,在第2部分11B的中心轴线方向Da的厚度d为正极粒料91的厚度D的50%以上时,得到更高的放电容量。

[0151] 【表9】

电池	第1部分和第2部分的形状	第2部分的厚度 d (mm)	厚度比 d/D (%)	放电容量 (mAh)	膨胀度 Δ (mm)
[0152] A5	构成例 1	1.9	100	250	0.14
A48	构成例 4	0.95	50	240	0.10
A49	构成例 4	0.8	42	235	0.04
A50	构成例 5	0.95	50	240	0.11
A51	构成例 5	0.8	42	235	0.04

[0153] 在上述实施方式中，“上下方向”、“上表面”、“底面”等表示方向的用语表示仅由正极或负极等扁平形锂一次电池的构成构件的相对位置关系确定的相对的方向，并不表示铅垂方向等绝对的方向。

[0154] 产业上的可利用性

[0155] 本公开能够利用于扁平形锂一次电池。

[0156] 附图标记说明

[0157] 10、扁平形锂一次电池；11、正极；11A、第1部分；11B、第2部分；11C、中心轴线；1C、侧周面；12、分隔件；13、负极；20、壳体；21、正极壳体；22、封口板；23、衬垫；91、正极粒料。

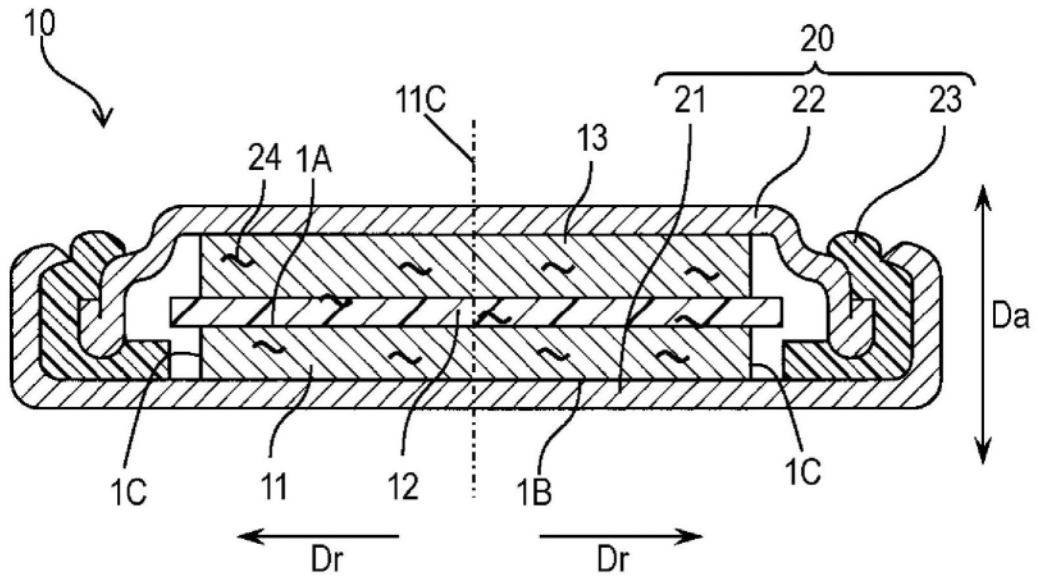


图1A

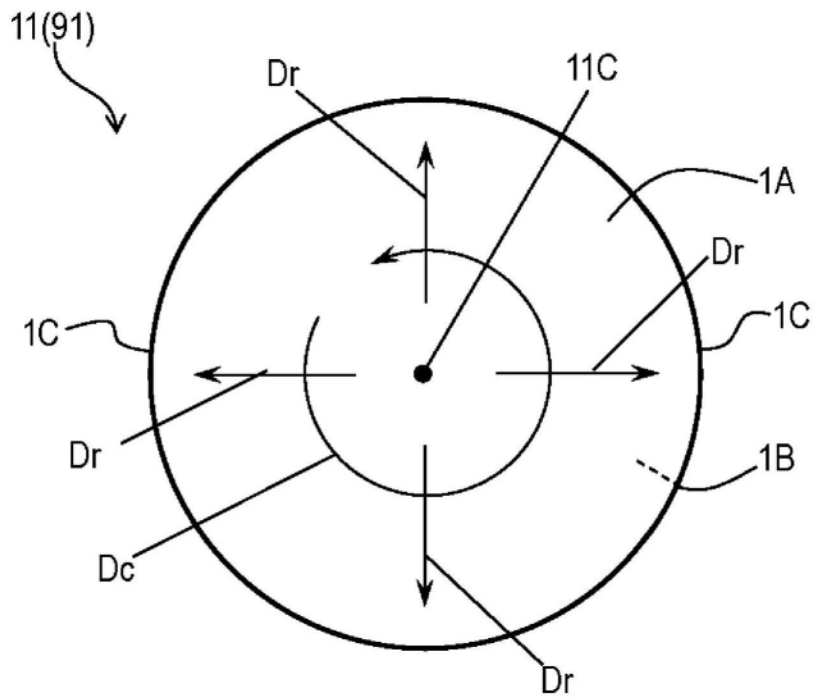


图1B

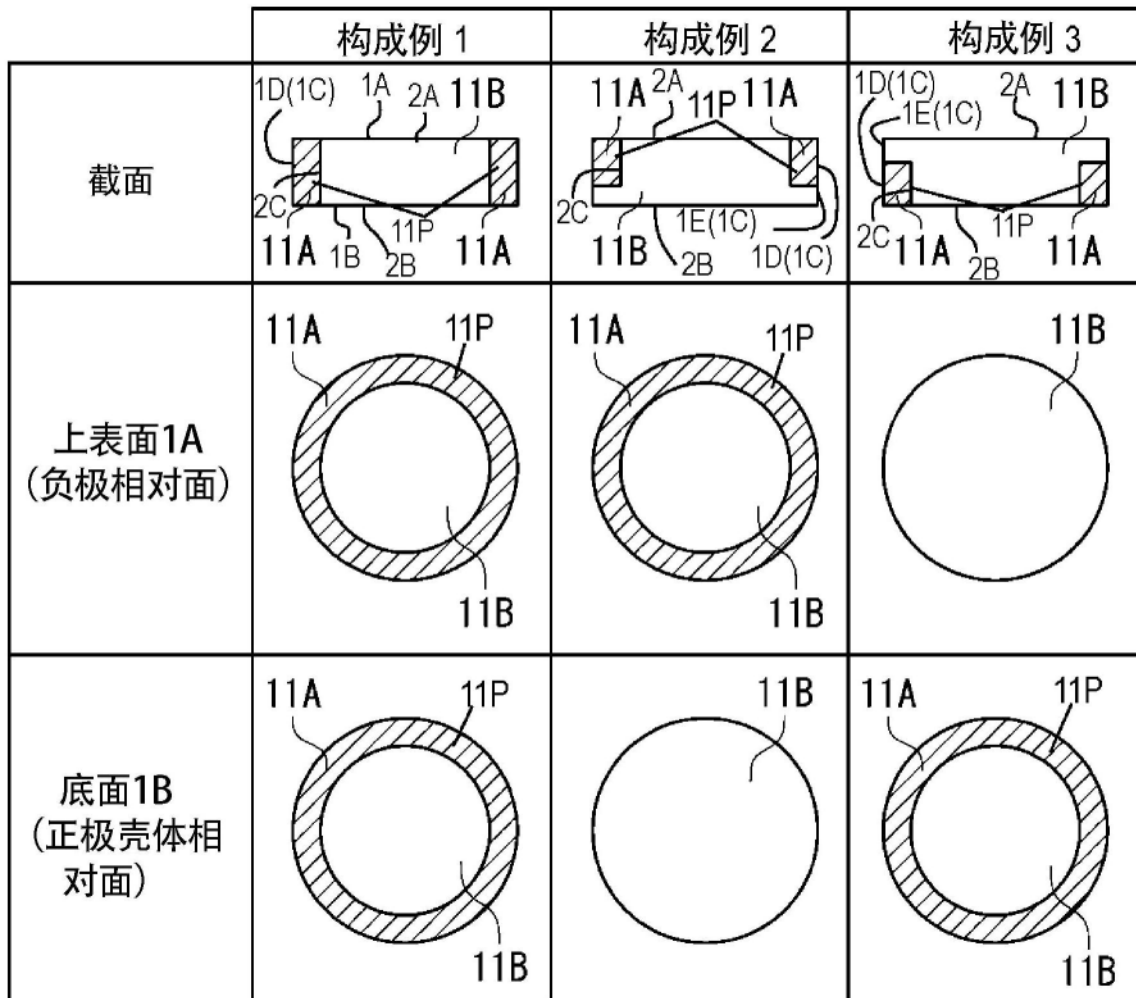


图2

	构成例 4	构成例 5	构成例 6
截面			
上表面1A (负极相对面)			
底面1B (正极壳体相对面)			

图3